

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-211636

(43) 公開日 平成8年(1996)8月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/06	3 1 3			
	3 1 4 A			
	Z			

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平7-303328

(22) 出願日 平成7年(1995)10月30日

(31) 優先権主張番号 特願平6-288629

(32) 優先日 平6(1994)10月31日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005315

保土谷化学工業株式会社

神奈川県川崎市幸区堀川町66番地2

(72) 発明者 武居 厚志

茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化学工業株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 安西 光利

茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化学工業株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 渡邊 隆信

茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化学工業株式会社筑波研究所内

最終頁に続く

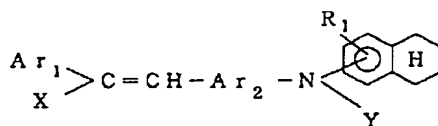
(54) 【発明の名称】 電子写真用感光体

(57) 【要約】

【課題】 感光体特性を満足し、高感度・高耐久性を有する電子写真用感光体を提供すること。

【解決手段】 優れた電荷輸送能を有する下記一般式(1)で表されるアミン化合物を含有する感光層を導電性支持体上に有することを特徴とする電子写真用感光体。

【化1】



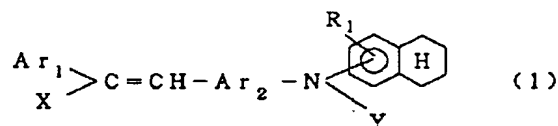
【式中、Ar₁ は置換基を有しても良いアリール基を表し、Ar₂ は置換基を有しても良いフェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基、あるいはアントリレン基を表し、R₁ は水素原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表し、Xは水素原子、置換基を有しても良いアルキル基または置換基を有しても良いアリール基を表し、Yは置換基を有しても良いアリール基等を表わす。】

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)

【化1】



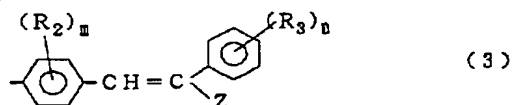
【式中、Ar₁は置換基を有しても良いアリール基を表し、Ar₂は置換基を有しても良いフェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基、あるいはアントリレン基を表し、R₁は水素原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表し、Xは水素原子、置換基を有しても良いアルキル基または置換基を有しても良いアリール基を表し、Yは置換基を有しても良いアリール基または下記一般式(2)

【化2】



(式中、R₁は前記と同じ意味を表す。)あるいは下記一般式(3)

【化3】



(式中、R₂は水素原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表し、R₃は水素原子、ハロゲン原子、または低級アルキル基を表し、Zは水素原子、置換基を有しても良いアリール基を表し、m及びnは0~4の整数を表す。)を表す。]で表されるアミン化合物を含有する感光層を有することを特徴とする電子写真用感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定のアミン化合物を含有する感光層を有する電子写真用感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真方式とは、一般に光導電性材料を用いた感光体の表面に暗所で、例えばコロナ放電によって帯電させ、これに露光を行い、露光部の電荷を選択的に逸散させて静電潜像を得、これをトナーを用いて可視化したのち紙等に転写、定着して画像を得る画像形成方法の一種である。感光体としては、セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム、シリコン等の無機光導電性化合物を主成分とする無機感光体と、電荷発生剤と低分子量あるいは高分子量の電荷輸送剤を結着剤樹脂中に分散させた有機化合物を用いた有機感光体がある。無機感光体は

2

それぞれ多くの利点があり今まで広く使用されてきたが、例えばセレンは製造する条件が難しく、製造コストが高く、熱や機械的衝撃に弱く、結晶化をおこし易いため性能が劣化してしまう。酸化亜鉛や硫化カドミウムは耐湿性や機械的強度に問題があり、また増感剤として添加された色素の帯電や露光による劣化がおり、耐久性がでない等の欠点がある。シリコンも製造する条件が難しい事と刺激性の強いガスを使用するためコストが高く、湿度に敏感であるため取扱いに注意を要する。

【0003】近年、これら無機感光体の有する欠点を克服する目的で種々の有機化合物を用いた有機感光体が研究され、広く使用されるに至っている。有機感光体には電荷発生剤と電荷輸送剤を結着剤樹脂中に分散させた単層型感光体と、電荷発生層と電荷輸送層に機能分離した積層型感光体がある。機能分離型有機感光体は、各々の材料の選択肢が広いこと、組み合わせにより任意の性能を有する感光体を比較的容易に作製できる事から多くの研究がなされ広く使用されている。

【0004】電荷発生剤としては、例えばアゾ化合物、ビスアゾ化合物、トリスアゾ化合物、テトラキスアゾ化合物、チアピリリウム塩、スクアリリウム塩、アズレニウム塩、シアニン色素、ペリレン化合物、無金属あるいは金属フタロシアニン化合物、多環キノン化合物、チオインジゴ系化合物、またはキナクリドン系化合物等、多くの有機顔料や色素が提案され実用に供されている。

【0005】電荷輸送剤としては、例えば特公昭34-5466号公報のオキサジアゾール化合物、特開昭56-123544号公報のオキサゾール化合物、特公昭52-41880号公報のピラゾリン化合物、特公昭55-42380号公報や特公昭61-40104号公報、特公昭62-35673号公報、特公昭63-35976号公報のヒドラゾン化合物、特公昭58-32372号公報のジアミン化合物、特公昭63-18738号公報や特公昭63-19867号公報、特公平3-39306号公報のスチルベン化合物、特開昭62-30255号公報のブタジエン化合物等がある。これらの電荷輸送剤を用いた有機感光体は優れた特性を有し、実用化されているものがあるが、電子写真方式の感光体に要求される諸特性を十分に満たすものはまだ得られていないのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】有機感光体に用いる電荷輸送剤には、感度をはじめとする感光体としての諸特性を満足する他、光やオゾン、電氣的負荷に耐える化学的安定性と繰り返し使用や長期使用によっても感度が低下しない安定性や耐久性が要求される。本発明の目的は、感光体特性を満足し高感度、高耐久性を有する電子写真用感光体を提供することにある。

【0007】

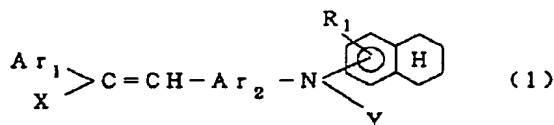
【課題を解決するための手段】本発明によれば下記一般

3

式(1)で表されるアミン化合物を含有する感光層を有することを特徴とする電子写真用感光体が提供される。

【0008】

【化4】



【0009】【式中、 Ar_1 は置換基を有しても良いアリール基を表し、 Ar_2 は置換基を有しても良いフェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基、あるいはアントリレン基を表し、 R_1 は水素原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表し、 X は水素原子、置換基を有しても良いアルキル基または置換基を有しても良いアリール基を表し、 Y は置換基を有しても良いアリール基または下記一般式(2)

【0010】

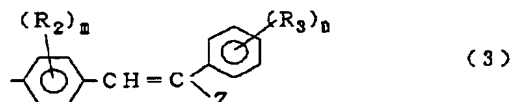
【化5】



【0011】(式中、 R_1 は前記と同じ意味を表す。)あるいは下記一般式(3)

【0012】

【化6】



【0013】(式中、 R_2 は水素原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表し、 R_3 は水素原子、ハロゲン原子、または低級アルキル基を表し、 Z は水素原子、置換基を有しても良いアリール基を表し、 m および n は0~4の整数を表す。)を表す。]

本発明において、感光層に含有させる前記一般式(1)で表されるアミン化合物は新規化合物であり、これらの化合物は相当するアミノ化合物から一般的にUllmann反応などによるN-アリール化反応によって合成されるトリアリールアミン化合物をホルミル化し、相当するホスホン酸エステルとの修飾Wittig反応により合成される。ホルミル化はVilsmeier反応によるのが一般的な方法である。例えば下記一般式(4)

【0014】

【化7】



【0015】【式中、 Ar_2 と Y は前記一般式(1)と同じ意味を表す。】で表されるジアリールアミン化合物と下記一般式(5)

【0016】

4

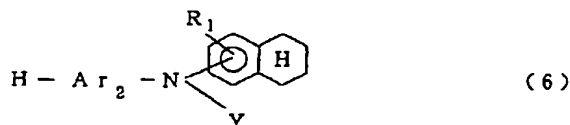
【化8】



【0017】【式中、 R_1 は前記一般式(1)と同じ意味を表し、 A は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。】で表されるハロゲン化テトラリン化合物とを縮合反応させることにより得られる下記一般式(6)

【0018】

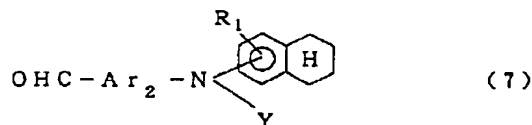
【化9】



【0019】【式中、 Ar_2 、 R_1 および Y は前記一般式(1)と同じ意味を表す。】で表されるトリアリールアミン化合物を N 、 N -ジメチルホルムアルデヒドおよびオキシ塩化リンなどによりホルミル化を行い、下記一般式(7)

【0020】

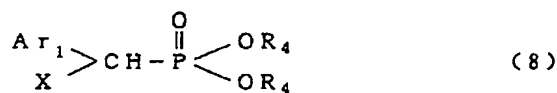
【化10】



【0021】【式中、 Ar_2 、 R_1 および Y は前記一般式(1)と同じ意味を表す。】で表されるアルデヒド化合物を得る。次に、このアルデヒド化合物に下記一般式(8)

【0022】

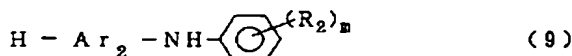
【化11】



【0023】【式中、 Ar_1 と X は前記一般式(1)と同じ意味を表し、 R_4 は低級アルキル基を表す。】で表されるホスホン酸エステルとを反応させ、前記一般式(1)で表される本発明のアミン化合物が得られる。また、前記一般式(1)で表される本発明のアミン化合物において、下記一般式(9)

【0024】

【化12】



【0025】【式中、 Ar_2 、 R_2 および m は前記一般式(1)と同じ意味を表す。】で表されるN-アリールアニリン化合物を出発物質として、前述のように縮合反応、ホルミル化反応を行い、下記一般式(10)

50

6

* * 【化 1 3】



※下記一般式 (11)

[0 0 2 8]

【化 1 4】



☆【0031】〔式中、 R_2 、 R_3 、 Z 、 m および n は前記一般式（１）と同じ意味を表す。〕で表される場合の前記一般式（１）で表される本発明のアミン化合物が得られる。尚、本発明のアミン化合物を合成するのに、下記一般式（１２）

【 0 0 3 0 】

【0032】

【化 1 5】

20 【化 1 6】



30

【0034】

【化 1 7】



40

50

常160~230℃である。

【0037】また、前述のアルデヒド化合物とホスホン酸エステルとの縮合反応は修飾 Wittig 反応として知られる反応であり、好ましくは塩基性触媒の存在下で反応させる。この場合、塩基性触媒としては、水酸化カリウム、ナトリウムアミド、ナトリウムメチラート、カリウム-*t*-ブトキシドなどが用いられる。溶媒としてはメチルアルコール、エチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、トルエン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルホルムアミドなどが用いられる。反応温度は通常室温から100℃である。本発明において原料として用いられる前記一般式(8)または(11)で表されるホスホン酸エステルは、相当するハロゲン化合物と亜リン酸トリアルキルとを直接あるいはトルエン、キシレン、N、N-ジメチルホルムアミドなどの有機溶媒中で加熱反応させることにより容易に合成される。

【0038】前記一般式(1)において、Ar₁が置換基を有するアリール基である場合、置換基としては、炭素数が1~4の低級アルキル基、炭素数が1~4の低級アルコキシ基、炭素数が5~6のシクロアルキル基、ベンジル基、フェニル基またはハロゲン原子などが挙げられ、置換基が低級アルキル基あるいは低級アルコキシ基

7

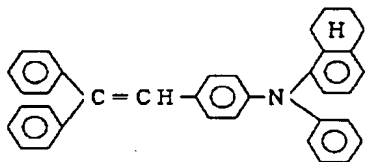
の場合は炭素数が1～4の低級アルコキシ基やハロゲン原子で更に置換されていても良く、置換基がベンジル基あるいはフェニル基の場合は炭素数が1～4の低級アルキル基や炭素数が1～4の低級アルコキシ基またはハロゲン原子で更に置換されていても良い。また、 Ar_1 のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントリル基、ピレニル基などが挙げられる。 Ar_2 が置換基を有するフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントリレン基である場合、置換基としては、炭素数が1～4の低級アルキル基、炭素数が1～4の低級アルコキシ基またはハロゲン原子などが挙げられ、置換基が低級アルキル基あるいは低級アルコキシ基の場合は炭素数が1～4の低級アルコキシ基やハロゲン原子で更に置換されていても良い。

【0039】XやYあるいはZが置換基を有するアリール基である場合、置換基としては、 Ar_1 が有することのできる前述した置換基と同じものが挙げられる。Xが置換基を有するアルキル基である場合、置換基としては、炭素数が1～4の低級アルコキシ基、炭素数が5～6のシクロアルキル基、ハロゲン原子などが挙げられる。また、X、YあるいはZのアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントリル基、ピレニル基などが挙げられる。

【0040】本発明に係る感光層に含有される前記一般式(1)で表される化合物の具体的な例としては次のようなものが挙げられる。

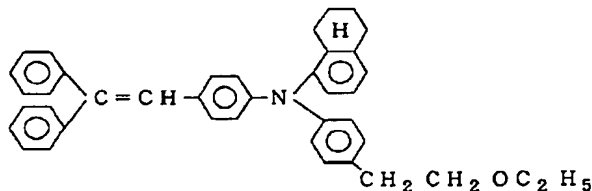
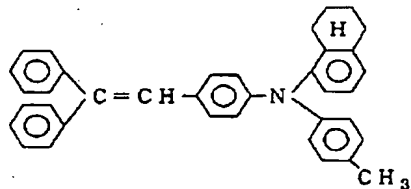
【0041】化合物No (1)

【化18】



【0042】化合物No (2)

【化19】



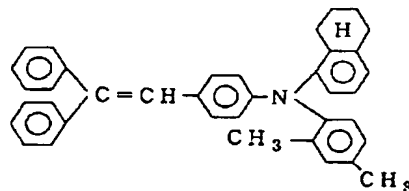
【0048】化合物No (8)

【化25】

8

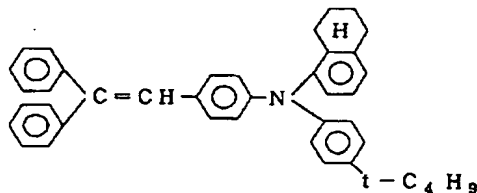
【0043】化合物No (3)

【化20】



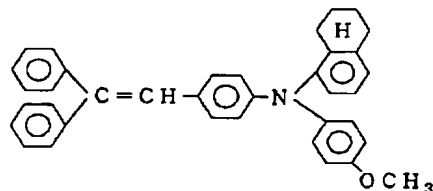
【0044】化合物No (4)

【化21】



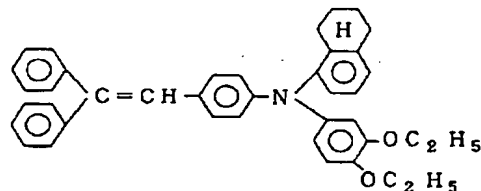
【0045】化合物No (5)

【化22】



【0046】化合物No (6)

【化23】



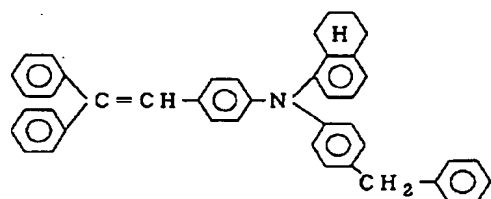
【0047】化合物No (7)

【化24】

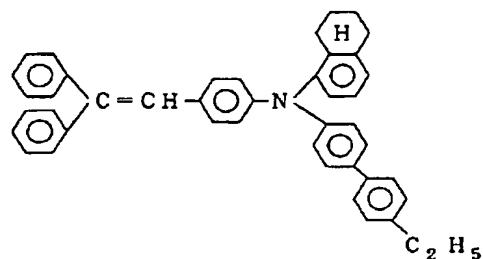
(6)

特開平8-211636

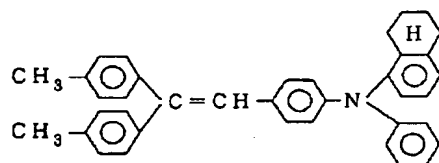
9



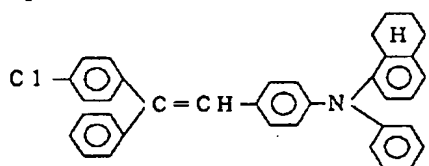
【0049】化合物No (9)
【化26】



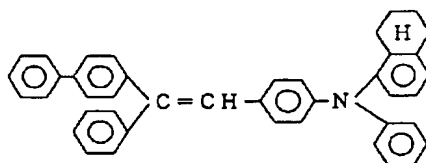
【0050】化合物No (10)
【化27】



【0051】化合物No (11)
【化28】

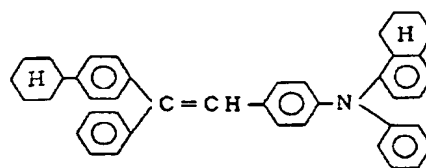


【0052】化合物No (12)
【化29】



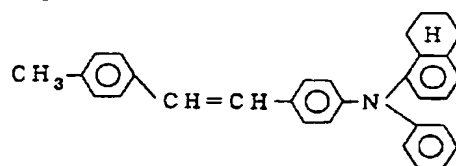
【0053】化合物No (13)
【化30】

10



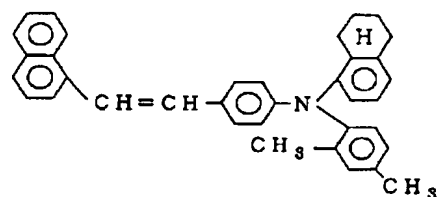
【0054】化合物No (14)
【化31】

10



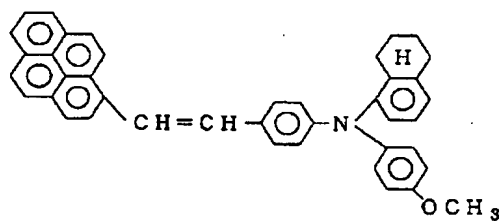
【0055】化合物No (15)
【化32】

20

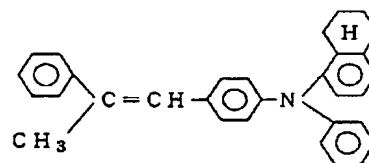


【0056】化合物No (16)
【化33】

30

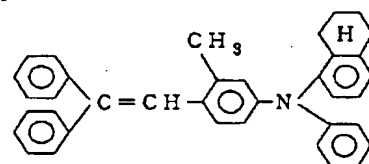


【0057】化合物No (17)
【化34】



40

【0058】化合物No (18)
【化35】

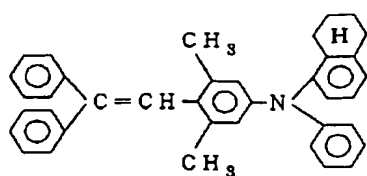


【0059】化合物No (19)
【化36】

(7)

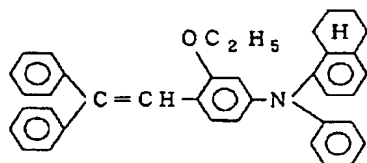
特開平8-211636

11



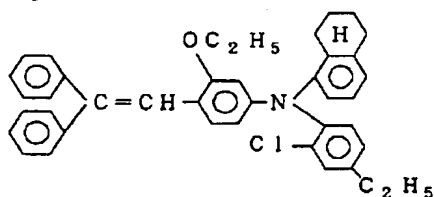
【0060】化合物No (20)

【化37】



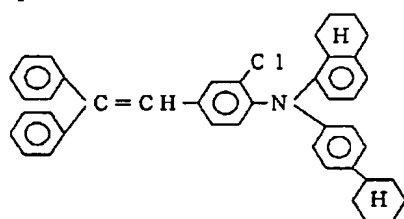
【0061】化合物No (21)

【化38】



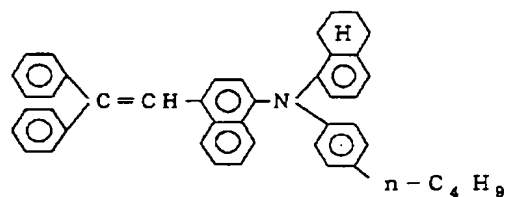
【0062】化合物No (22)

【化39】



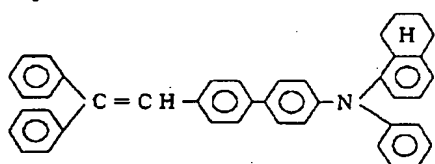
【0063】化合物No (23)

【化40】



【0064】化合物No (24)

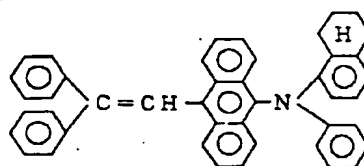
【化41】



12

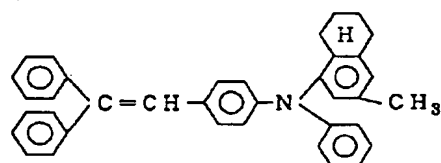
【0065】化合物No (25)

【化42】



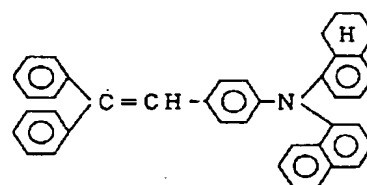
【0066】化合物No (26)

10 【化43】



【0067】化合物No (27)

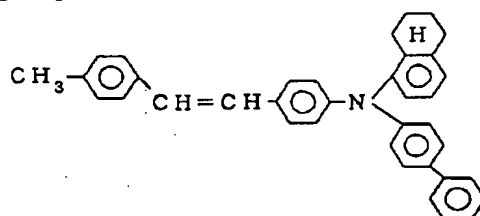
【化44】



20

【0068】化合物No (28)

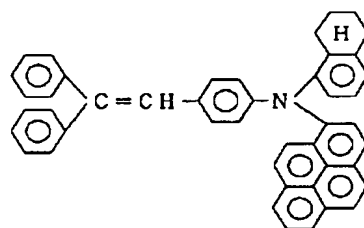
【化45】



30

【0069】化合物No (29)

【化46】



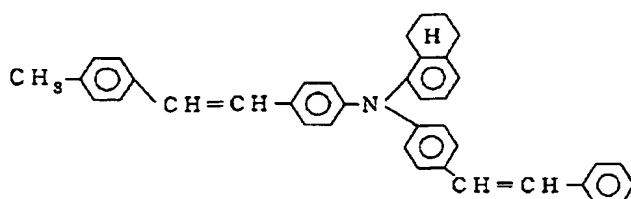
40

【0070】化合物No (30)

【化47】

13

14

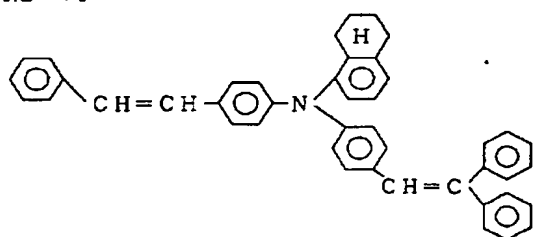


【0071】化合物No (31)

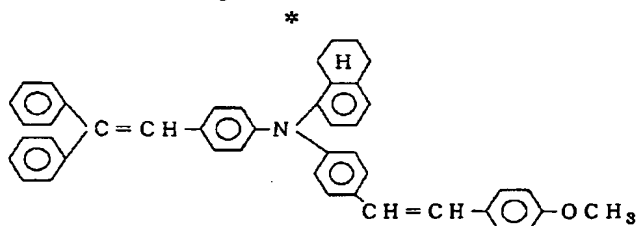
【化48】

* 【0072】化合物No (32)

【化49】

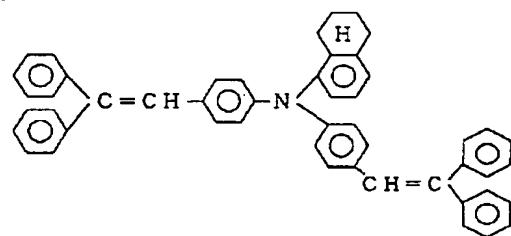


10



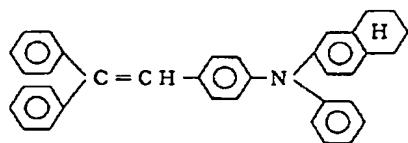
【0073】化合物No (33)

【化50】



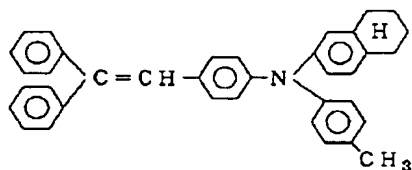
【0074】化合物No (34)

【化51】



【0075】化合物No (35)

【化52】

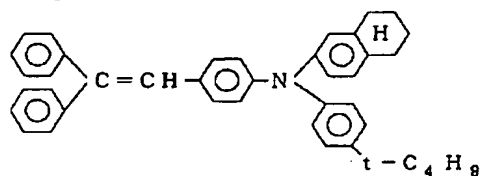


【0076】化合物No (36)

【化53】

【0077】化合物No (37)

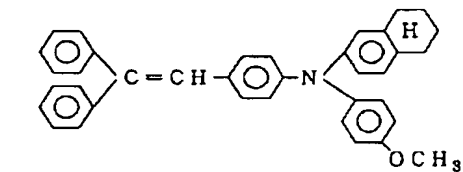
【化54】



30

【0078】化合物No (38)

【化55】

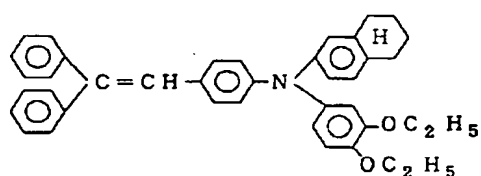


40

【0079】化合物No (39)

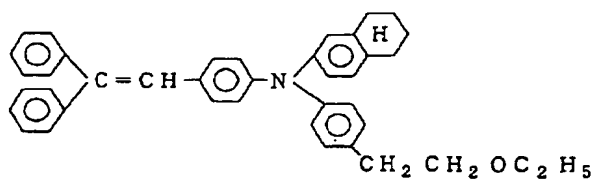
【化56】

15

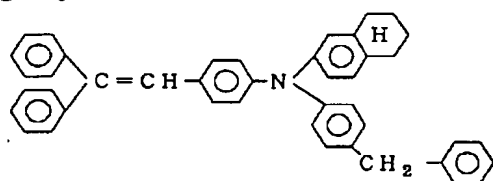


* 【0080】化合物No (40)
【化57】

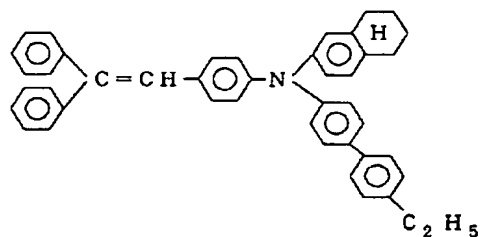
16



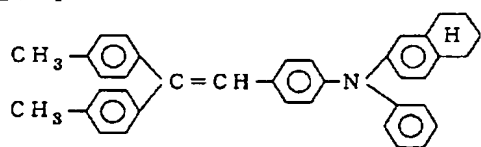
【0081】化合物No (41)
【化58】



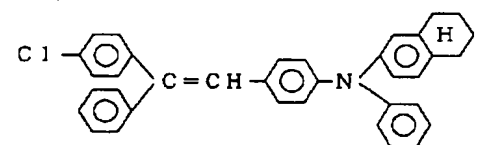
【0082】化合物No (42)
【化59】



【0083】化合物No (43)
【化60】

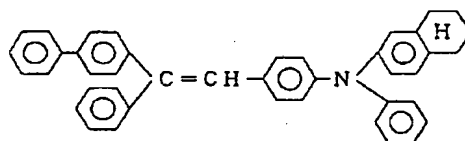


【0084】化合物No (44)
【化61】

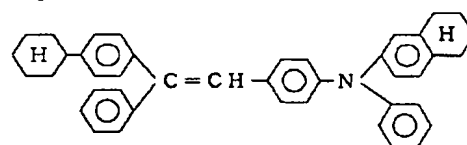


【0085】化合物No (45)
【化62】

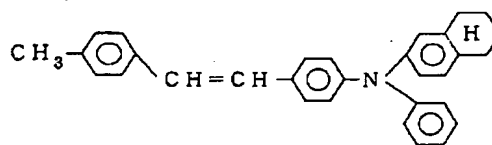
20



【0086】化合物No (46)
【化63】

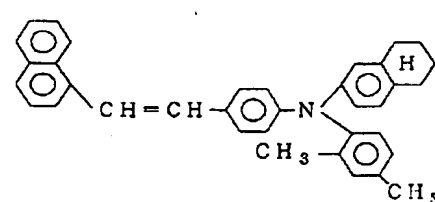


【0087】化合物No (47)
【化64】



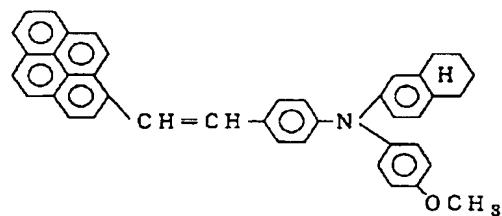
30

【0088】化合物No (48)
【化65】



40

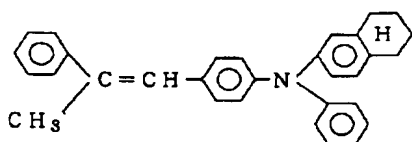
【0089】化合物No (49)
【化66】



50 【0090】化合物No (50)

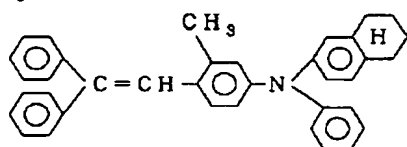
17

【化67】



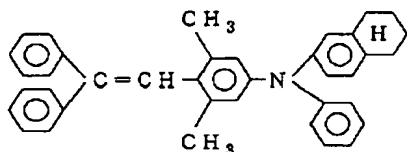
【0091】化合物No (51)

【化68】



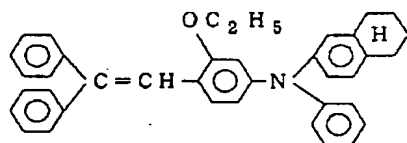
【0092】化合物No (52)

【化69】



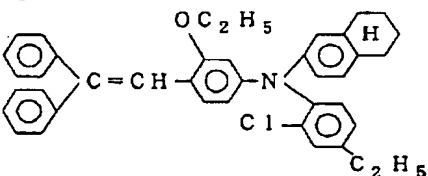
【0093】化合物No (53)

【化70】



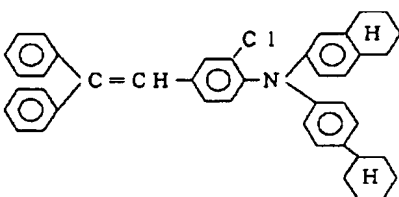
【0094】化合物No (54)

【化71】



【0095】化合物No (55)

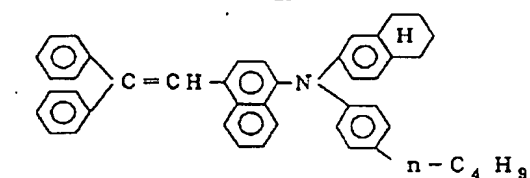
【化72】



【0096】化合物No (56)

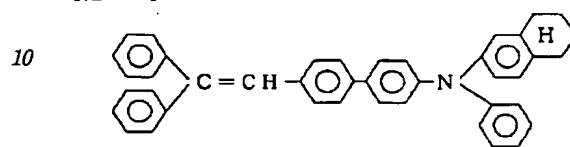
【化73】

18



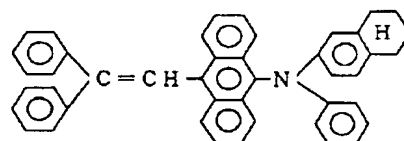
【0097】化合物No (57)

【化74】



【0098】化合物No (58)

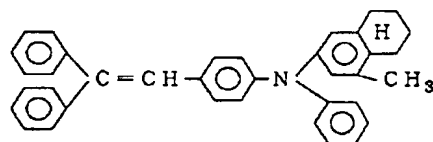
【化75】



20

【0099】化合物No (59)

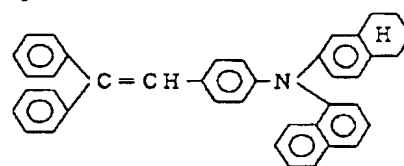
【化76】



【0100】化合物No (60)

【化77】

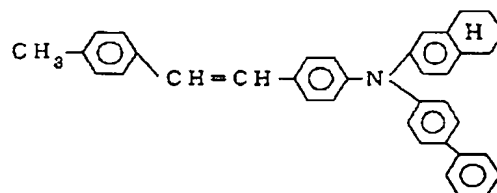
30



【0101】化合物No (61)

【化78】

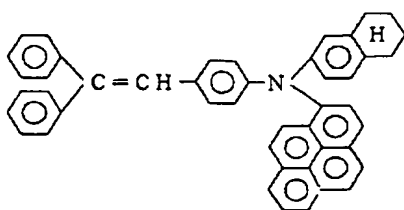
40



【0102】化合物No (62)

【化79】

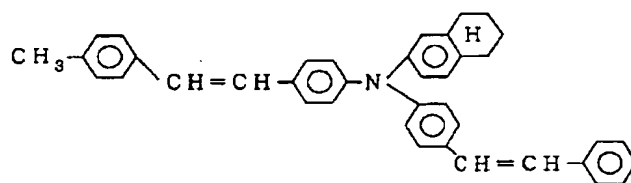
19



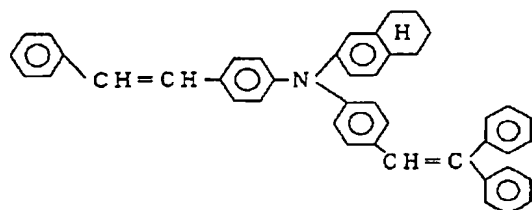
20

* 【0103】化合物No (63)
【化80】

*

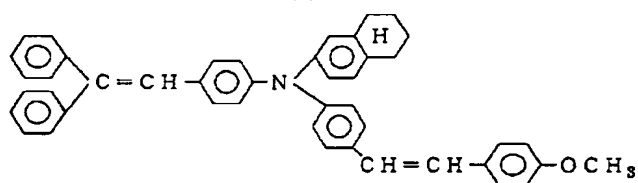


【0104】化合物No (64)
【化81】

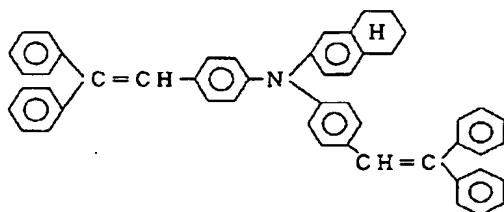


20

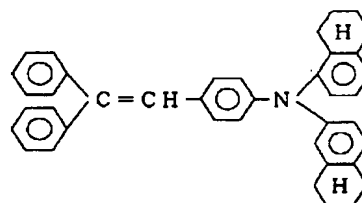
※



【0106】化合物No (66)
【化83】

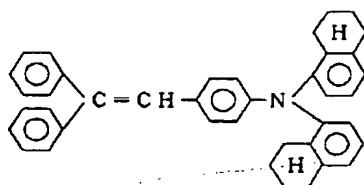


30

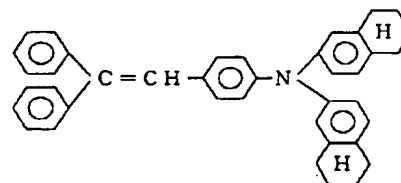


【0109】化合物No (69)
【化86】

【0107】化合物No (67)
【化84】



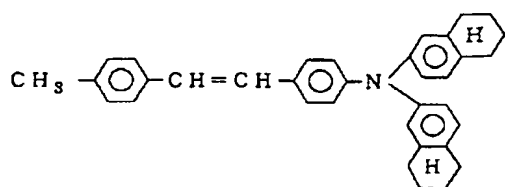
40



【0110】化合物No (70)
【化87】

【0108】化合物No (68)
【化85】

21



【0111】本発明の電子写真用感光体は、上記のアミン化合物を1種または2種以上含有した感光層を有するものである。感光層の形態としては種々のものが存在し、本発明の電子写真用感光体の感光層としてはそのい
10 ずれであっても良い。代表例として図1～図5にその感光体を示した。

【0112】図1の感光体は、導電性支持体1上にアミン化合物、増感色素および結着樹脂よりなる感光層2を設けたものである。図2の感光体は、導電性支持体1上にアミン化合物と結着樹脂よりなる電荷輸送媒体3の中に電荷発生物質4を分散せしめた感光層21を設けたものである。本感光体では電荷発生物質が光を吸収することにより電荷担体を発生し、これを電荷輸送媒体が輸
20 送する。この場合、電荷輸送物質は電荷担体を発生させる光に対して透明であることが望ましい。アミン化合物は可視波長域にほとんど吸収がないので、電荷発生物質と吸収波長域が重ならないという条件を満足している。

【0113】図3の感光体は、導電性支持体1上に電荷発生物質4を主体とする電荷発生層5とアミン化合物と結着樹脂よりなる電荷輸送層3の積層からなる感光層22を設けたものである。本感光体では電荷輸送層3を透過した光が電荷発生層5に到達し、電荷発生物質4に吸収され電荷担体が発生される。この電荷担体は電荷輸
30 送層3に注入され輸送される。図4の感光体は、図3の感光体の電荷発生層5と電荷輸送層3の積層順を逆にした感光層23を設けたものである。上記と同様の機構によって電荷担体の発生と輸送が説明できる。図5の感光体は、機械的強度の向上を目的として図4の感光体の電荷発生層5の上に保護層6を更に積層した感光層24を設けたものである。なお、図3～図5の感光体において、電荷発生層の膜厚は好ましくは2μm以下であり、電荷輸送層の膜厚は好ましくは5～35μmの範囲であり、保護層の膜厚は好ましくは2μm以下である。また、ア
40 ミン化合物を含有する層におけるアミン化合物の含有量は30～70重量%の範囲であり、好ましくは40～60重量%の範囲である。

【0114】以上に例示したような本発明の感光体は常法に従って製造される。例えば、前述した一般式(1)で表されるアミン化合物を結着樹脂とともに適当な溶剤中に溶解し、必要に応じて電荷発生物質、増感色素、電子吸引性化合物あるいは可塑剤、顔料、その他添加剤を添加して調製される塗布液を導電性支持体上に塗布、乾燥して数μから数十μの感光層を形成させることにより製造することができる。電荷発生層と電荷輸送層の二層
50

22

よりなる感光層の場合は、電荷発生層の上に上記塗布液を塗布するか、上記塗布液を塗布して得られる電荷輸送層の上に電荷発生層を形成させることにより製造できる。また、このようにして製造される感光体には必要に応じ、接着層、中間層、バリアー層を設けても良い。

【0115】塗布液調製用の溶剤としては、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、酢酸エチル等の極性有機溶剤、トルエン、キシレンのような芳香族有機溶剤やジクロロメタン、ジクロロエタンのような塩素系炭化水素溶剤等があげられる。アミン化合物と結着樹脂に対して溶解性の高い溶剤が好適に使用される。

【0116】増感色素としては、例えばメチルバイオレット、ブリリアントグリーン、クリスタルバイオレット、アシッドバイオレットのようなトリアールメタン染料、ローダミンB、エオシンS、ローズベンガルのようなキサンテン染料、メチレンブルーのようなチアジン染料、ベンゾピリリウム塩のようなピリリウム染料やチ
アピリリウム染料、またはシアニン染料等があげられる。

【0117】また、アミン化合物と電荷移動錯体を形成する電子吸引性化合物としては例えば、クロラニル、2,3-ジクロロ-1,4-ナフトキノン、1-ニトロアントラキノン、2-クロロアントラキノン、フェナントレンキノン等のキノン類、4-ニトロベンズアルデヒド等のアルデヒド類、9-ベンゾイルアントラセン、インダンジオン、3,5-ジニトロベンゾフェノン、2,4,7-トリニトロフルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロフルオレノン等のケトン類、無水フタル酸、4-クロロナフタル酸無水物等の酸無水物、テトラシアノエチレン、テレフタルマレノニトリル、9-アントリルメチリデンマレノニトリル等のシアノ化合物、3-ベンザルフラリド、3-(α-シアノ-p-ニトロベンザル)-4,5,6,7-テトラクロロフラリド等のフラリド類があげられる。

【0118】結着樹脂としては、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ブタジエン等のビニル化合物の重合体および共重合体、ポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリフェニレンオキサイド、ポリウレタン、セルロースエステル、フェノキシ樹脂、ケイ素樹脂、エポキシ樹脂等、アミン化合物と相溶性のある各種樹脂があげられる。結着樹脂の使用量は、通常アミン化合物に対して0.4～1.0重量倍好ましくは0.5～5重量倍の範囲である。

【0119】また、本発明の感光層には成膜性、可とう性、機械的強度を向上させる目的で周知の可塑剤を含有しても良い。可塑剤としては、例えばフタル酸エステル、リン酸エステル、塩素化パラフィン、メチルナフタ

リン、エポキシ化合物、塩素化脂肪酸エステル等があげられる。

【0120】更に、感光層が形成される導電性支持体としては、周知の電子写真用感光体に使用されている材料が使用できる。例えば、アルミニウム、ステンレス、銅等の金属ドラム、シートあるいはこれらの金属のラミネート物、蒸着物、また金属粉末、カーボンブラック、よう化銅、高分子電解質の導電性物質を適当なバインダーとともに塗布して導電処理したプラスチックフィルム、プラスチックドラム、紙、紙管、あるいは導電性物質を含有さすことにより導電性を付与したプラスチックフィルムやプラスチックドラム等があげられる。

【0121】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。実施例中の部は重量部を表わし、濃度はWt%を表す。

【0122】合成実施例1（化合物No. 1の合成例）

【ヨードテトラリンの合成】テトラリン132.2g（1.00モル）を80%酢酸600mlに溶解し、よう素101.5g（0.40モル）、過よう素酸二水和物45.5g（0.20モル）および濃硫酸15mlを加えて、攪拌しながら70℃まで昇温した。同温度で3時間攪拌し、テトラリンが消失しているのを確認して反応終了とした。反応混合物は水1000mlに加え、分離した油状物をトルエン1000mlで抽出した。トルエン層を水洗、濃縮して減圧蒸留（bp:120℃/3mmHg）した。主留分として215.3g（収率；83.4%）が得られた。この生成物は5-ヨードテトラリンと6-ヨードテトラリンの混合物であり、混合比は1：2の割合であった。

【0123】[N-(1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフト-5-イル) アニリンの合成] 上記で合成したヨードテトラリン混合物171.0g（0.66モル）をアセトアニリド81.0g（0.60モル）、銅粉3.8g（0.06モル）、無水炭酸カリウム103.5g（0.75モル）と混合し、200℃で8時間攪拌した。アセトアニリドが消失しているのを確認して反応終了とした。これにイソアミルアルコール120mlと85%水酸化カリウム84g（1.27モル）を水160mlに溶解した水溶液を加えて130～140℃で10時間加水分解反応を行った。加水分解反応の終了を確認して水600mlを加え、共沸蒸留によりイソアミルアルコールを留去した。残留物にトルエン1000mlを加えて生成物を溶解しトルエン層を分液した。トルエン層を500mlの水で洗浄後、濃縮し、得られた油状物をカラムクロマトグラフィ（担体；シリカゲル、溶離液；トルエン/ヘキサン=1/1）で混合物の分離と精製を行った。N-(1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフト-5-イル) アニリンのフラクションを濃縮してN-(1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフト-5-イル) ア

ニリン30.9g（収率；23.1%）を得た。

【0124】[N-(1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフト-5-イル) ジフェニルアミンの合成] 上記で合成したN-(1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフト-5-イル) アニリン22.3g（0.10モル）をヨードベンゼン30.6g（0.15モル）、銅粉0.65g（0.01モル）、無水炭酸カリウム13.8g（0.10モル）と混合し200℃で18時間攪拌した。N-(1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフト-5-イル) アニリンが消失しているのを確認して反応終了とした。トルエン300mlを加えて生成物を溶解し、ろ過、濃縮した。濃縮物をカラムクロマトグラフィ（担体；シリカゲル、溶離液；トルエン/ヘキサン=1/5）により精製してN-(1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフト-5-イル) ジフェニルアミン23.6g（収率；78.8%、融点；89.5-90.5℃）を得た。

【0125】[N-(1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフト-5-イル) -4-ホルミルジフェニルアミンの合成] 上記で合成したN-(1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフト-5-イル) ジフェニルアミン18.0g（0.06モル）をN,N-ジメチルホルムアミド170mlに溶解し、室温でオキシ塩化リン13.1g（0.085モル）を15分間で滴下した。50℃に昇温して10時間攪拌した。N-(1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフト-5-イル) ジフェニルアミンが消失しているのを確認して反応終了とした。反応物を93%水酸化ナトリウム25g（0.58モル）を水500mlに溶解した水溶液に注加した。冷却して析出した結晶をろ過、水洗、乾燥してN-(1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフト-5-イル) -4-ホルミルジフェニルアミン18.1g（収率；92.1%）を得た。

【0126】[N-(1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフト-5-イル) -4-(2, 2-ジフェニルビニル) ジフェニルアミン（化合物No. 1）の合成] 上記で合成したN-(1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフト-5-イル) -4-ホルミルジフェニルアミン16.4g（0.05モル）とジフェニルメチルホスホン酸ジエチル22.8g（0.075モル）をテトラヒドロフラン180mlに溶解して室温でカリウム-tert-ブトキシド10.5g（0.094モル）を30分かけて添加した。添加後、50℃に昇温して2時間攪拌した。ホルミル化合物の消失しているのを確認して反応終了とした。反応物を5℃以下でメタノール900mlに注加して、析出した結晶をろ過、メタノール洗浄および水洗を行って乾燥した。この結晶をカラムクロマトグラフィ（担体；シリカゲル、溶離液；トルエン/ヘキサン=1/4）により精製してN-(1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフト-5-イル) -4-(2, 2-ジフェニルビニル) -ジフェニルアミン（化合物No. 1）20.4g（収率；85.3%、融点；139.0-140.5

℃)を得た。元素分析値は $C_{36}H_{31}N$ として次に示す通りであった。炭素：90.39(90.53%)、水素：6.75%(6.54%)、窒素：2.71%(2.93%) (理論値をカッコ内に示す。)

赤外線吸収スペクトル(KBr錠剤法)の特性基波数(cm^{-1})は2922、1587、1490、1307*

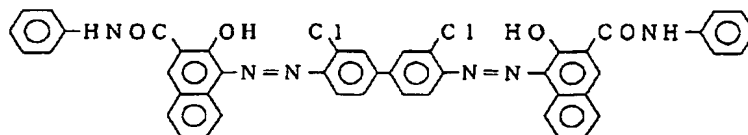
*等であった。

【0127】実施例1

電荷発生剤として下記クロロダイアンブルー(電荷発生剤No. 1)

【0128】

【化88】



【0129】1. 5部をポリエステル樹脂(パイロン200、東洋紡(株)製)の8%THF溶液18. 5部に加え、メノウ球入りのメノウポットに入れ、遊星型微粒粉碎機(フリッツ社製)で1時間回転し、分散した。得られた分散液を導電性支持体であるアルミ蒸着PETフィルムのアルミ面上にワイヤーバーを用いて塗布し、常圧下60℃で2時間、更に減圧下で2時間乾燥して膜厚0.3 μm の電荷発生層を形成した。一方、電荷輸送剤として化合物No. 1のアミン化合物1. 5部をポリカーボネート樹脂(パンライトK-1300、帝人化成(株)製)の8%ジクロロエタン溶液18. 75部に加え超音波をかけてアミン化合物を完全に溶解させた。この溶液を前記の電荷発生層上にワイヤーバーで塗布し、常圧下60℃で2時間、更に減圧下で2時間乾燥して膜厚約20 μm の電荷輸送層を形成せしめて、感光体No. 1を作製した。この感光体について静電複写紙試験装置(商品名「EPA-8100」川口電機製作所※

※(株)製)を用いて感度を測定した。まず、感光体を暗所で-8kVのコロナ放電により帯電させ、次いで3.0ルクスの白色光で露光し、表面電位が初期表面電位の半分に減少するまでの時間(秒)を測定し、半減露光量 $E1/2$ (ルクス・秒)を求めた。この感光体の初期表面電位は-1020Vで、 $E1/2$ は0.81ルクス・秒であった。

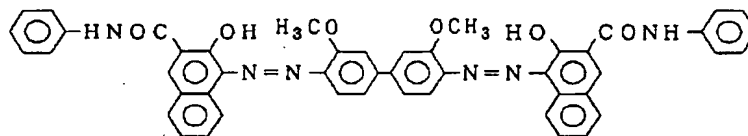
20 【0130】実施例2~29

実施例1で用いた電荷発生剤および電荷輸送剤(アミン化合物)を表1~2に示したものに代えた以外は実施例1と同様にして感光体No. 2~29を作製した。尚、表1~2中に示した電荷発生剤No. 2~No. 4の構造を下記に示す。

【0131】電荷発生剤No. 2

【0132】

【化89】

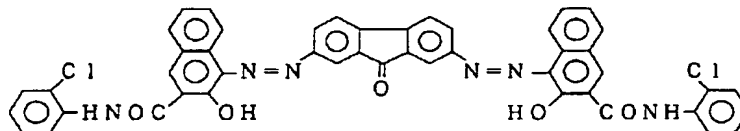


【0133】電荷発生剤No. 3

【0134】

☆【化90】

☆

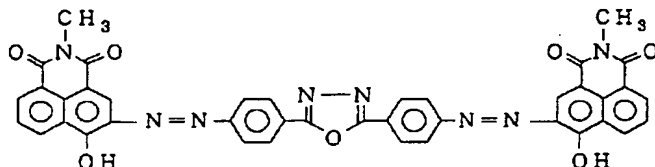


【0135】電荷発生剤No. 4

【0136】

☆【化91】

☆



【0137】感光体No. 2~29を実施例1と同様に 50 して感度測定を行った。その結果について表3~4に示

した。

【0138】

*【表1】

*

表 1

実施例No	感光体No	電荷輸送剤 化合物No	電荷発生剤 No
2	2	2	3
3	3	3	1
4	4	5	1
5	5	10	1
6	6	14	2
7	7	16	2
8	8	18	2
9	9	20	2
10	10	23	1
11	11	25	3
12	12	29	3
13	13	32	4
14	14	33	4

【0139】

30 【表2】

表 2

実施例No	感光体No	電荷輸送剂 化合物No	電荷発生剂 No
15	15	34	1
16	16	35	3
17	17	36	1
18	18	38	1
19	19	43	1
20	20	47	2
21	21	49	2
22	22	51	2
23	23	53	2
24	24	56	1
25	25	58	3
26	26	62	3
27	27	65	4
28	28	66	4
29	29	68	3

【0140】

【表3】

表 3

感光体 No	初期表面電位 (-ボルト)	$E_1/2$ (ルクス・秒)
2	1026	0.87
3	1035	0.84
4	985	0.90
5	1007	1.03
6	962	1.07
7	971	0.89
8	994	0.92
9	980	0.95
10	1004	1.15
11	1010	1.04
12	946	0.78
13	988	0.85
14	963	0.82

【0141】

【表4】

表 4

感光体 No	初期表面電位 (-ボルト)	$E1/2$ (ルクス・秒)
15	1016	0.84
16	952	0.85
17	974	0.89
18	988	0.94
19	942	1.02
20	1025	1.06
21	969	0.86
22	965	0.96
23	918	0.94
24	1013	1.11
25	1024	1.01
26	886	0.80
27	1048	0.86
28	990	0.85
29	951	1.07

【0142】実施例30

実施例1で用いた電荷輸送剤（アミン化合物）を化合物No. 1のアミン化合物と化合物No. 34のアミン化合物の1:1重量比の混合物に代えた以外は実施例1と同様にして感光体No. 30を作製した。この感光体を実施例1と同様にして感度測定を行ったところ、初期表面電位は-1067Vで、 $E1/2$ は0.78ルクス・秒であった。

【0143】実施例31

電荷発生剤として α -TiOPc 1.5部をポリビニルブチラール樹脂（エスレックBX-L、積水化学工業（株）製）の3%THF溶液50部に加え、超音波分散機で45分間分散した。得られた分散液を導電性支持体のアルミ蒸着PETフィルムのアルミ面上にワイヤーバーを用いて塗布し、常圧下60℃で2時間、更に減圧下で2時間乾燥して膜厚0.2 μ mの電荷発生層を形成した。一方、電荷輸送剤として化合物No. 1のアミン化合物1.5部をポリカーボネート樹脂（パンライトK-1300、帝人化成（株）製）の8%ジクロロエタン溶液18.75部に加え超音波をかけてアミン化合物を完

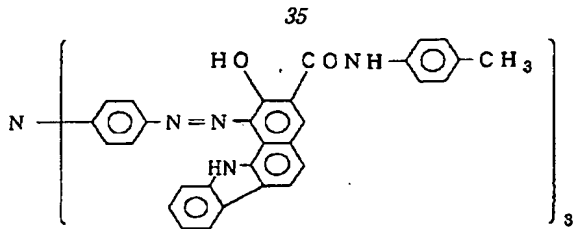
全に溶解させた。この溶液を前記の電荷発生層上にワイヤーバーで塗布し、常圧下60℃で2時間、更に減圧下で2時間乾燥して膜厚約20 μ mの電荷輸送層を形成せしめて、感光体No. 31を作製した。この感光体について静電複写紙試験装置（商品名「EPA-8100」）を用いて感度を測定した。まず、感光体を暗所で-8kVのコロナ放電により帯電させ、次いで光量1.0 μ W/cm²の800nmの単色光で露光し、表面電位が初期表面電位の半分に減少するまでのエネルギー量を求め、半減露光量 $E1/2$ （ μ J/cm²）を測定した。この感光体の初期表面電位は-964Vで、 $E1/2$ は0.45 μ J/cm²であった。

【0144】実施例32

電荷発生剤として、 α -TiOPcの代わりに下記トリアゾ化合物

【0145】

【化92】



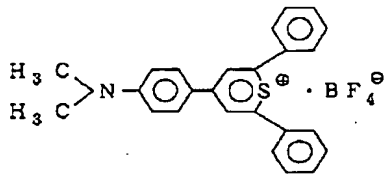
【0146】を用いる以外は実施例31と同様に行って感光体No. 32を作製した。この感光体を実施例31と同様にして感度測定を行ったところ、初期表面電位は-1025Vで、 $E1/2$ は $0.43 \mu J/cm^2$ であった。

【0147】実施例33

電荷発生剤として下記チアピリリウム塩

【0148】

【化93】



【0149】0.1部、電荷輸送層として化合物No. 35のアミン化合物10部をポリカーボネート樹脂（バンライトK-1300、帝人化成（株）製）の8%ジクロロエタン溶液125部に加え、超音波をかけてチアピリリウム塩とアミン化合物を完全に溶解させた。この溶液を導電性支持体であるアルミ蒸着PETフィルムのアリミ面上にワイヤーバーを用いて塗布し、常圧下60℃で2時間、更に減圧下で2時間乾燥して膜厚20 μm の感光層を形成せしめて感光体No. 33を作製した。この感光体について静電複写紙試験装置（商品名「EPA-8100」）を用いて感度を測定した。まず、感光体を暗所で+8kVのコロナ放電により帯電させ、次いで3.0ルクスの白色光で露光し、表面電位が初期表面電位の半分に減少するまでの時間（秒）を測定し、半減露光量 $E1/2$ （ルクス・秒）を求めた。この感光体の初期表面電位は+986Vで、 $E1/2$ は1.3ルクス・秒であった。

【0150】実施例34

実施例1で用いた電荷輸送剤の塗工液をアルミ蒸着PETフィルムのアリミ面上にワイヤーバーを用いて塗布し、常圧下60℃で2時間、更に減圧下で2時間乾燥し

36

て膜厚10 μm の電荷輸送層を形成した。一方、電荷発生剤として実施例2で用いたと同じジスアゾ化合物3.0部をポリエステル樹脂（バイロン200、東洋紡（株）製）の8%THF溶液18.5部に加え、メノウ球入りのメノウポットに入れ、遊星型微粒粉砕機（フリッツ社製）で1時間回転し、分散した。この分散液にTHF200部を加え、攪拌混合して塗工液とした。この塗工液を上記電荷輸送層の上にスプレーで塗工し、常圧下60℃で2時間、更に減圧下で2時間乾燥して膜厚0.5 μm の電荷発生層を形成した。更に、この電荷発生層の上にアルコール可溶性ポリアミド樹脂をイソプロパノールに溶解した溶液をスプレーで塗工し、常圧下60℃で2時間、更に減圧下で2時間乾燥して膜厚0.5 μm のオーバーコート層を形成せしめて感光体No. 34を作製した。この感光体を実施例1と同様にして感度を測定した。この感光体の初期表面電位は+840Vで、 $E1/2$ は1.1ルクス・秒であった。

【0151】

【発明の効果】本発明の特定のアミン化合物は優れた電荷輸送能を有しており、これらの化合物を含有する感光層を導電性支持体上に有する本発明の電子写真用感光体は高感度、高耐久性などの優れた感光体特性を示し、電子写真用感光体として広範囲に利用することができる利点を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】電子写真用単層感光体の断面図である。

【図2】電荷発生物質を分散させた電子写真用単層感光体の断面図である。

【図3】導電性支持体上に、電荷発生層、電荷輸送層の順に積層した電子写真用感光体の断面図である。

【図4】導電性支持体上に電荷輸送層、電荷発生層の順に積層した電子写真用感光体の断面図である。

【図5】保護層を設けた電子写真用感光体の断面図である。

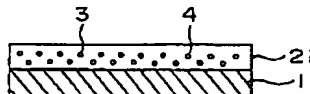
【符号の説明】

- 1 導電性支持体
- 2, 21, 22, 23, 24 感光層
- 3 電荷輸送媒体、電荷輸送層
- 4 電荷発生物質
- 5 電荷発生層
- 6 保護層

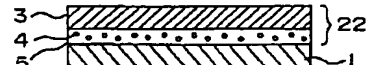
【図1】



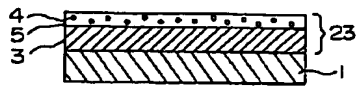
【図2】



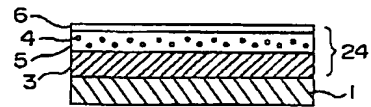
【図3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 稲吉 智恵子
 茨城県つくば市御幸が丘45番地 保土谷化
 学工業株式会社筑波研究所内